

# METHOD FOR REMOVING CARBON MONOXIDE FROM GASEOUS HYDROGEN CONTAINING CARBON MONOXIDE, ELECTROCHEMICAL DEVICE THEREFOR, DRIVING METHOD THEREFOR, METHOD FOR RUNNING FUEL BATTERY AND FUEL BATTERY POWER GENERATION SYSTEM

Publication number: JP10216461

Publication date: 1998-08-18

Inventor: MAEDA HIDEO; MITSUTA KENRO; FUKUMOTO HISATOSHI

Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP

Classification:

- international: **B01D53/86; B01D53/32; C01B3/38; C01B3/56; C10K3/04; H01M8/00; H01M8/04; H01M8/06; B01D53/86; B01D53/32; C01B3/00; C10K3/00; H01M8/00; H01M8/04; H01M8/06; (IPC1-7): B01D53/32; B01D53/86; H01M8/00**

- European:

Application number: JP19970024049 19970206

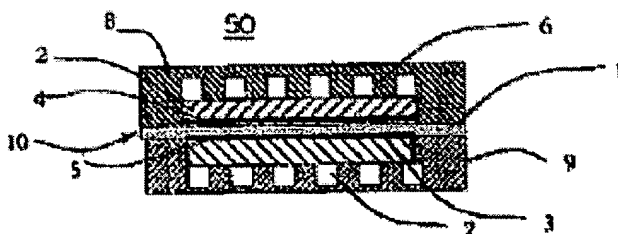
Priority number(s): JP19970024049 19970206

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP10216461

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrochemical device and fuel battery having high characteristics by removing the CO in fuel and removing the CO adhered to catalysts.

**SOLUTION:** A pair of gas diffusion electrodes 2, 3 are disposed respectively via catalyst layers 4, 5 on both sides of an electrolytic membrane 1, by which the electrochemical cell 10 is constituted. The pure gaseous hydrogen is supplied via a gas flow passage 6 and the gaseous hydrogen in which the CO is contained is supplied via a gas flow passage 7. The voltage waveform formed by superposing pulsative potential positive with respect to an electrode 2 on an electrolytic voltage is impressed on an electrode 3. When an electrolytic reaction is, thereupon, effected by the electrolytic voltage, the CO is gradually adsorbed in the catalyst layer 5 and the electrolytic voltage rises. At this time, the pulsative voltage is impressed and the CO adsorbed in the catalyst layer 5 is oxidation cracked and the concn. of the CO in the gaseous hydrogen is lowered.



(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/32

B 0 1 D 53/32

53/86

H 0 1 M 8/00

H 0 1 M 8/00

B 0 1 D 53/36

Z

審査請求 有 請求項の数15 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-24049

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月6日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 前田 秀雄

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 光田 憲朗

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 福本 久敏

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

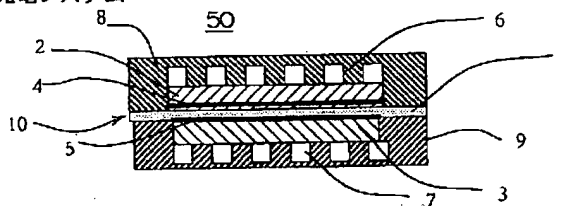
(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

(54) 【発明の名称】 一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法、その電気化学デバイス、その運転方

(57) 【要約】 法、燃料電池の運転方法および燃料電池発電システム

【課題】 この発明は、燃料中のCOの除去と触媒に吸着したCOを効率よく除去し、特性の高い電気化学デバイスや燃料電池を得ることを目的とする。

【解決手段】 一对のガス拡散電極2、3が電解質膜1の両側にそれぞれ触媒層4、5を介して配設されて電気化学セル10が構成されている。また、純水素ガスがガス流路6を介して供給され、COが含まれた水素ガスがガス流路7を介して供給される。そして、電極2に対して正のパルス状電位が電解電圧に重畳された電圧波形が電極3に印加される。そこで、電解電圧により電解反応が行われると、徐々に触媒層5にCOが吸着され、電解電圧が上昇する。この時、パルス状電位が印加され、触媒層5に吸着されたCOが酸化分解され、水素ガス中のCO濃度が低減される。



- 1 : 電解質膜
- 2, 3 : ガス拡散電極
- 4, 5 : 触媒層
- 6 : ガス流路 (第2のガス供給手段)
- 7 : ガス流路 (第1のガス供給手段)
- 10 : 電気化学セル
- 50 : 電気化学デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルの側のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を該側のガス拡散電極に連続的に印加して、該側のガス拡散電極中を流通する水素ガス中に含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去することを特徴とする一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法。

【請求項2】 一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルの両ガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、連続的にパルス状電位を該一対のガス拡散電極に交互に印加して、該一対のガス拡散電極中を流通する水素ガス中に含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去することを特徴とする一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法。

【請求項3】 上記連続的に印加するパルス状電位が水素参照極に対して0.5V以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法。

【請求項4】 上記連続的に印加するパルス状電位のパルス幅が0.003~0.2秒の範囲であり、パルス周期が0.2~1秒の範囲であることを特徴とする請求項1または2に記載の一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法。

【請求項5】 上記電気化学セルをガスの流れ方向に直列に複数配置するとともに、下流側の電気化学セルに印加するパルス状電位のパルス幅を上流側の電気化学セルに印加するパルス状電位のパルス幅よりも小さくしたことを特徴とする請求項1または2に記載の一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法。

【請求項6】 一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルと、前記一対のガス拡散電極の側のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給する第1のガス供給手段と、前記一対のガス拡散電極の他側のガス拡散電極に水素ガスを主成分とするガスを供給する第2のガス供給手段と、前記他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を前記側のガス拡散電極に連続的に印加する電圧印加手段とを備えたことを特徴とする一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する電気化学デバイス。

【請求項7】 上記電気化学セルがガスの流れに対して直列に複数配列されていることを特徴とする請求項6に記載の一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する電気化学デバイス。

【請求項8】 ガス拡散電極とイオン伝導性の電解質膜とを触媒層を介して交互に積層されてなる電気化学セル

積層体と、前記電気化学セル積層体の両端に配設されて該電気化学セル積層体に電圧を供給する一対の端板と、前記ガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給するガス供給手段と、連続的にパルス状電位を前記一対の端板に交互に印加する電圧印加手段とを備えたことを特徴とする一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する電気化学デバイス。

【請求項9】 ガス拡散電極とイオン伝導性の電解質膜とを触媒層を介して交互に積層されてなる電気化学セル積層体と、前記電気化学セル積層体の両端に配設されて該電気化学セル積層体に電圧を供給する一対の端板と、一酸化炭素を含む水素ガスを前記電気化学セル積層体の各ガス拡散電極中を積層方向の一端側から他端側に直列に流通させるガス流通手段と、連続的にパルス状電位を前記一対の端板に印加する電圧印加手段とを備えたことを特徴とする一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する電気化学デバイス。

【請求項10】 一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルを備え、一側のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、他側のガス拡散電極に対して正の電解電圧を一側のガス拡散電極に印加して一酸化炭素を含む水素ガスを該側のガス拡散電極上でイオン化し、イオン化された水素イオンを電解質膜中を伝導させて他側のガス拡散電極上で水素に還元して純水素に精製する電気化学デバイスにおいて、前記他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を前記側のガス拡散電極に連続的に印加して、供給される水素ガスに含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去することを特徴とする電気化学デバイスの運転方法。

【請求項11】 上記連続的にかけるパルス状電位がパルスとパルスとの間の電解電圧よりも0.5V以上であることを特徴とする請求項10に記載の電気化学デバイスの運転方法。

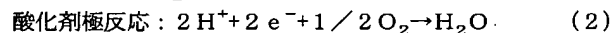
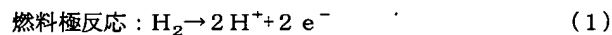
【請求項12】 上記パルス状電位のパルス幅が0.01~0.5秒の範囲であり、パルス周期が0.5~10秒の範囲である請求項10に記載の電気化学デバイスの運転方法。

【請求項13】 ハウジングと、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなり、前記ハウジング内を該一対のガス拡散電極の側のガス拡散電極が面する第1の空間と他側のガス拡散電極が面する第2の空間とに区画するように該ハウジングに収容された電気化学セルと、前記側のガス拡散電極に電解電位にパルス状電位を連続的に重畳した電圧波形を印加する電圧印加手段と、前記第1の空間に一酸化炭素を含む水素ガスを供給するガス供給口と、前記第2の空間からガスを排出するガス排出口とを備え、前記側のガス拡散電極に印加される正の電圧により、第1の空間内の水素ガスをイオン化し、イオン化

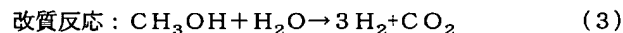
された水素イオンを前記電解質膜中を伝導させ、前記他側のガス拡散電極上で水素に還元させて前記第2の空間内に純水素を生成させるとともに、前記一侧のガス拡散電極に印加されるパルス状電位により前記第1の空間内の一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去させることを特徴とする電気化学デバイス。

【請求項14】 燃料極と空気極とが電解質膜の両面にそれぞれ配設してなる単電池を備え、燃料極に一酸化炭素を含有する燃料ガスを供給し、空気極に空気を供給して発電を行う燃料電池において、0.5～5秒の周期で燃料極と空気極とを電子的に短絡させて、燃料ガスに含有する一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去することを特徴とする燃料電池の運転方法。

【請求項15】 改質器で改質された改質ガスを燃料電池の燃料極に供給し、酸化剤ガスを燃料電池の空気極に供給して発電を行う燃料電池発電システムにおいて、前記改質器と前記燃料極との改質ガスの経路中に、上記請求項6、8および9のいずれかに記載された電気化学デバイスを配設し、該改質ガス中に含まれる一酸化炭素を除去して該燃料極に供給するようにしたことを特徴とする



【0003】このとき電極上の白金等の触媒が有効に作用すれば、式1の反応ではほとんど過電圧を生じず、スムーズに反応が進行する。一方、燃料に取り扱いが容易



しかし、次のシフト反応により、微量のCOが燃料中に



特に動作温度が低い固体高分子型燃料電池のような電気化学デバイスでは、数十ppmのCOの混入により、触媒が被毒して、アノード反応の過電圧が増大して特性が低下することが問題となっている。

【0004】そこで、COによる被毒の影響を低減するために、従来より数々の工夫がなされてきた。基本的にはCOの被毒の影響が少ない触媒組成の開発と、もう一方は燃料中のCOを選択的に除去する方法である。

【0005】触媒組成については、RuとPtの合金を用いた場合は100ppmのCO濃度まで、高特性を維持できるようになったことが報告されている（「固体高分子型燃料電池用電極触媒のCO被毒特性」第35回電池討論会講演要旨集3D19、p299-300(1994)）。

【0006】燃料中のCOを選択的に除去する方法としては、触媒層中で空気を添加して除去する方法（カナダ特許1,305,212）や燃料電池の燃料中に微量の空気を混入する方法（「3次元電極・膜接合方式PEFCの特性評価」第36回電池討論会講演要旨集1C07、p225-226(1995)）等が報告されている。

【0007】しかし、触媒組成による改善では、Pt・RuでもCO被毒対策としてはまだ不十分である。

【0008】また、空気混入による選択酸化では、燃料

る燃料電池発電システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気化学的な反応を利用して発電や水素ガスの精製等を行う、例えば電気自動車等で使用される燃料電池や電気化学的水素精製装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気化学デバイスの典型例として燃料電池は周知のように、電解質を介して一對の電極を接触させ、この一方の電極に燃料を、他方の電極に酸化剤を供給し、燃料の酸化を電池内で電気化学的に反応させることにより化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置である。燃料電池には電解質によりいくつかの型があるが、近年高出力の得られる燃料電池として、電解質に固体高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池が注目されている。燃料電極に水素ガスを、酸化剤電極に酸素ガスを供給し、外部回路より電流を取り出すとき、下記のような反応が生じる。

なメタノール等の炭化水素を用いる場合には、改質器により、式(3)のような反応により水素に改質してから供給することになる。

混入する。

中のCOを酸化し、被毒を与えない程度にCO濃度が低減されることが確認されている。しかし、同時に大量の水素も燃焼してしまい、燃料の消費量を増大させてしまう欠点があり、また水素に空気を混入させることは安全上好ましくない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の燃料電池では、COによる触媒の被毒の影響を低減するために、COの影響が少ない触媒組成の開発や燃料ガス中に空気を混入する方法が採られていた。しかしながら、触媒組成としてPt・Ruを採用しても、CO被毒対策としてはなお不十分であり、アノード反応の過電圧が増大し特性の低下を抑えることができないという課題があった。また、空気混入による選択酸化を採用した場合には、被毒を与えない程度にCO濃度を低減できるものの、同時に大量の水素を燃焼してしまい、燃料の消費量が増大してしまい、さらに水素に酸素を混入させることは安全上好ましくないという課題があった。

【0010】この発明は上記のような問題点を解消するためになされたもので、安全性に優れ、COの選択性が高いCO除去を行うことができる一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法および電気化学デバ

イスを得ることを目的とする。また、安全性に優れ、COの選択性が高いCO除去を行うことで、高特性・高出力の燃料電池及び電気化学デバイス並びにその運転方法を得ることを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】第1の発明に係る一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法は、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルの一侧のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を該一侧のガス拡散電極に連続的に印加して、該一侧のガス拡散電極中を流通する水素ガス中に含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するものである。

【0012】第2の発明に係る一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する方法は、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルの両ガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、連続的にパルス状電位を該一対のガス拡散電極に交互に印加して、該一対のガス拡散電極中を流通する水素ガス中に含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するものである。

【0013】また、第1および第2の発明において、上記連続的に印加するパルス状電位が水素参照極に対して0.5V以上としたものである。また、上記連続的に印加するパルス状電位のパルス幅が0.003~0.2秒の範囲であり、パルス周期が0.2~1秒の範囲としたものである。また、上記電気化学セルをガスの流れ方向に直列に複数配置するとともに、下流側の電気化学セルに印加するパルス状電位のパルス幅を上流側の電気化学セルに印加するパルス状電位のパルス幅よりも小さくしたものである。

【0014】第3の発明に係る一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する電気化学デバイスは、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルと、一対のガス拡散電極の一侧のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給する第1のガス供給手段と、一対のガス拡散電極の他側のガス拡散電極に水素ガスを主成分とするガスを供給する第2のガス供給手段と、他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を一侧のガス拡散電極に連続的に印加する電圧印加手段とを備えたものである。また、上記電気化学セルがガスの流れに対して直列に複数配列されているものである。

【0015】第4の発明に係る一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する電気化学デバイスは、ガス拡散電極とイオン伝導性の電解質膜とを触媒層を介して交互に積層されてなる電気化学セル積層体と、電気化学セル積層体の両端に配設されて該電気化学セル積層体に

電圧を供給する一対の端板と、ガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給するガス供給手段と、連続的にパルス状電位を一対の端板に交互に印加する電圧印加手段とを備えたものである。

【0016】第5の発明に係る一酸化炭素を含む水素ガスから一酸化炭素を除去する電気化学デバイスは、ガス拡散電極とイオン伝導性の電解質膜とを触媒層を介して交互に積層されてなる電気化学セル積層体と、電気化学セル積層体の両端に配設されて該電気化学セル積層体に電圧を供給する一対の端板と、一酸化炭素を含む水素ガスを電気化学セル積層体の各ガス拡散電極中を積層方向の一端側から他端側に直列に流通させるガス流通手段と、連続的にパルス状電位を一対の端板に印加する電圧印加手段とを備えたものである。

【0017】第6の発明に係る電気化学デバイスの運転方法は、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルを備え、一侧のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、他側のガス拡散電極に対して正の電解電圧を一侧のガス拡散電極に印加して一酸化炭素を含む水素ガスを該一侧のガス拡散電極上でイオン化し、イオン化された水素イオンを電解質膜中を伝導させて他側のガス拡散電極上で水素に還元して純水素に精製する電気化学デバイスにおいて、他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を一侧のガス拡散電極に連続的に印加して、供給される水素ガスに含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するものである。また、上記連続的にかけるパルス状電位がパルスとパルスとの間の電解電圧よりも0.5V以上であるものである。また、上記パルス状電位のパルス幅が0.01~0.5秒の範囲であり、パルス周期が0.5~10秒の範囲であるものである。

【0018】第7の発明に係る電気化学デバイスは、ハウジングと、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなり、ハウジング内を該一対のガス拡散電極の一侧のガス拡散電極が面する第1の空間と他側のガス拡散電極が面する第2の空間とに区画するように該ハウジングに収容された電気化学セルと、一侧のガス拡散電極に電解電位にパルス状電位を連続的に重畳した電圧波形を印加する電圧印加手段と、第1の空間に一酸化炭素を含む水素ガスを供給するガス供給口と、第2の空間からガスを排出するガス排出口とを備え、一侧のガス拡散電極に印加される電解電位により、第1の空間内の水素ガスをイオン化し、イオン化された水素イオンを電解質膜中を伝導させ、他側のガス拡散電極上で水素に還元させて第2の空間内に純水素を生成させるとともに、一侧のガス拡散電極に印加されるパルス状電位により第1の空間内の一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去させるものである。

【0019】第8の発明に係る燃料電池の運転方法は、燃料極と空気極とが電解質膜の両面にそれぞれ配設してなる単電池を備え、燃料極に一酸化炭素を含有する燃料ガスを供給し、空気極に空気を供給して発電を行う燃料電池において、0.5～5秒の周期で燃料極と空気極とを電子的に短絡させて、燃料ガスに含有する一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するものである。

【0020】第9の発明に係る燃料電池発電システムは、改質器で改質された改質ガスを燃料電池の燃料極に供給し、酸化剤ガスを燃料電池の空気極に供給して発電を行う燃料電池発電システムにおいて、改質器と燃料極との改質ガスの経路中に、上記第3乃至第5の発明のいずれかの発明に記載された電気化学デバイスを配設し、該改質ガス中に含まれる一酸化炭素を除去して該燃料極に供給するようにしたものである。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態を図について説明する。

実施の形態1. 図1はこの発明の実施の形態1に係るCOの除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式断面図である。図1において、イオン導電性の電解質膜1の両面にガス拡散電極2、3がそれぞれ触媒層4、5を介して配設されて電気化学セル10が構成されている。そして、電気化学セル10の両側にはそれぞれセパレータ板8、9を配設し、ガス流路6、7が電気化学セル10とセパレータ板8、9とによって囲まれた第1および第2のガス供給手段としてのガス流路6、7を形成して電気化学デバイス50が形成されている。ここで、電解質膜1としてDuPont社製のナフィオン115を、ガス拡散電極2、3として東レ社製のカーボンペーパーTGP-H090を、触媒層4としてNEケムキャット社製の白金ブラックを、触媒層5としてNEケムキャット社製のPt・Ru触媒を用いている。

【0022】このように構成された電気化学デバイス50を用い、一定電流で電解を行った時の電圧値を測定した結果を図2～図4に示す。なお、ガス流路7には、COを100ppm含有するメタン改質模擬ガス(CO<sub>2</sub>-20%、水素バランス)を流し、ガス流路6には純水素を流している。図2は一定電流で電解を行ったときの電圧値を示しており、図中A(実線)が、連続的なパルス印加を行った時の電圧(電極2に対する電極3の電圧)の変化を、図中B(点線)がパルス印加を行わなかった時の電圧を示している。この電解電圧が電極2、3間に印加されると、電極3上で水素がイオン化され、水素イオンが電解質膜1中を伝導して電極2に導かれ、水素イオンが電極2上で水素に還元される。そして、パルス印加を行わなかった場合、図2にBで示すように、触媒がCOにより徐々に被毒され、次第に電解に必要な電圧が高くなることが分かる。一方、周期的にパルス電解を行った場合、図2にAで示すように、触媒がCOによ

り被毒され電圧が上昇し始めた時点でCOがパルス電解で酸化され、経時的に生じる電解に必要な電圧の上昇が抑えられることが分かる。そして、出口ガス中のCO濃度が入り口よりも低くなっていた。

【0023】また、図3は、この方法でCOを酸化除去した時の出口ガスCO濃度を様々なパルス電圧でパルス幅を変えて測定した結果を示している。図3から、パルス電圧が0.4Vより小さいとCOの除去がほとんどできず、高濃度で排出されている。一方、0.5V以上の高い電圧をかけた場合には、0.003秒以上のパルス幅でCO濃度を非常に小さくできるが、パルス幅を0.2秒より長くしても意味がないことがわかった。なお、触媒層5の触媒をPt・Ru触媒に代えて白金ブラックで形成した時は、0.6V以上の電圧が必要であることがわかった。

【0024】また、図4は、パルス電圧0.6V、パルス幅0.01秒の条件で、パルス周期と出口ガスのCO濃度の関係を示した結果を示している。図4から、周期を1秒以下にすれば、安定した低いCO濃度までCOを除去できることがわかった。

【0025】なお、上記実施の形態1では、電極2に対して所定の電解電圧を電極3に印加している時に、電極3にパルス状電位を連続的に印加するものとしているが、単に電極2に対して正のパルス状電位を電極3に連続的に印加するようにしてもよい。この場合、水素の電解反応を伴うことなく、触媒に吸着されたCOを酸化して除去することができる。また、上記実施の形態1では、電極2の電位を基準として電極3にパルス状電位を印加するものとしているが、電気化学デバイス50に水素参照極を設け、該水素参照極の電位を基準として電極3にパルス状電位を印加するようにしてもよい。この場合、水素参照極は電解反応に関与しないことから、電極3に印加されるパルス状電位を正確にかつ容易に制御することができる。

【0026】実施の形態2. 図5はこの発明の実施の形態2に係るCO除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式図であり、図5の(a)はその平面図、図5の(b)はそのガスの流れを示す図である。この実施の形態2では、上記実施の形態1における電気化学セル10と同様に構成された電気化学セル10a、10b、10cが並設され、ガス流路を有する一对の端板(図示せず)がこれらの電気化学セル10a、10b、10cを挟んで相対して配設されて電気化学デバイス51を構成している。これらの電気化学セル10a、10b、10cは、図5の(b)に示すように、ガスの流れ(図中矢印で示す)に対して直列に配列されている。なお、他の構成は上記実施の形態1における電気化学デバイス50と同様に構成されている。

【0027】このように構成された電気化学デバイス51を用い、電極3側のガス流路にCOを100ppm含

有するメタン改質模擬ガス ( $\text{CO}_2$ -20%、水素バランス) を流し、電極2側のガス流路に純水素を流し、電極3に電極2に対して0.5Vの電位を、0.01秒のパルス幅で、0.5秒の周期で連続的にパルス状に印加して、ガスの流れ方向の各位置(図6の(b)にa~dで示す位置)におけるCO濃度を測定した結果を図6に示す。図6から、各電気化学セル10a、10b、10cのガス出口におけるCO濃度が低下していることが確認される。従って、ガス中のCOが各電気化学セル10a、10b、10cにより順次除去されていることが分かる。

【0028】実施の形態3. 図7はこの発明の実施の形態3に係るCO除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式断面図である。この電気化学デバイス52は、20セル分の電解質膜1と両面に触媒が塗布された発泡カーボンとを交互に重ね合わせ、一度にホットプレスして一体化した後、両端にガス不透過性の端板12、13を配して作製されている。この両面に触媒が塗布された発泡カーボンはガス透過性の電子伝導性のセパレータ11を構成し、電極2、3としても機能し、発泡カーボンにより電解質膜1を挟持して電気化学セル10Aが構成されている。そして、積層された20個の電気化学セル10Aの一侧にガス供給口14を有するガス供給手段としてのマニホールド16が配され、他側にガス排出口15を有するマニホールド17が配されている。ここでは、電解質膜1としてDu Pont社製のナフィオン112を使用している。

【0029】このように構成された電気化学デバイス52の動作について説明する。マニホールド16に設けたガス供給口14からCOを0.1%含むメタノール改質模擬ガス( $\text{CO}_2$ -25%、水素バランス)を供給すると、ガスはそれぞれ20個の電気化学セル10Aの両極(隣り合う単電池10の極とは共有)に分岐される。ここで、約1Vの電圧を端板12、13間に印加すると電気化学セル10A当たり0.05Vの電圧がかかり、約100mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れるが、0.5秒間で電極2がCOを吸着して被毒により10mA/cm<sup>2</sup>まで低下する。この時、パルス電位を印加すると電極2上に吸着されたCOが分解される。そして、直後に極性を逆転させると逆に電極3側にCOが吸着し、同様に0.5秒後にパルス電位を印加する。これを周期的に繰り返すと、マニホールド17に設けたガス排出口15から排出されるガス中のCO濃度は、0.01%まで低下していた。ガスの滞留時間は3秒であり、この電気化学デバイス52を通る間に6回のパルス電解を受け、COが大きく低減された。

【0030】ここで、改質器で改質された改質ガスを燃料電池の燃料極に供給し、酸化剤ガスを燃料電池の空気極に供給して発電を行う燃料電池発電システムにこの電気化学デバイス52を適用した場合について述べる。こ

の電気化学デバイス52は、改質器とガス供給口14とを配管で連結し、出口15と燃料極のガス供給口とを配管で連結するように該燃料電池発電システムに接続される。そして、改質器で改質された改質ガスは、電気化学デバイス52に供給され、電気化学デバイス52を通過する際に改質ガス中に含まれるCOが上述のようにして除去され、燃料極に導入される。そこで、燃料電池における触媒の被毒が抑えられ、高特性・高出力の燃料電池発電システムが得られる。この時、燃料電池に供給するガス流量は燃料利用率を70%とした時に10kW発電分であった。この電気化学デバイス52の消費電力は50Wであり、0.5%の電力消費でCOを低減することができた。

【0031】なお、燃料電池発電システムに電気化学デバイス52を適用するものとしているが、電気化学デバイス52に限らず、他の実施の形態で示す電気化学デバイスを適用しても同様の効果が得られる。また、この電気化学デバイス52では電気化学セル10Aの電解質膜1をナフィオン112で構成するものとしているが、該電解質膜をリン酸を含浸させた多孔質体で構成しても同様の効果を得ることができる。この場合、供給するガスの温度が高い場合に特に有効である。また、この実施の形態3では、電極2、3の極性を交互に切り替えていることから、触媒としては、両極とも白金ブラックやPt・Ru等の貴金属系触媒を用いる必要がある。

【0032】実施の形態4. 図8はこの発明の実施の形態4に係るCO除去方法を説明する図であり、図8の(a)は電気化学デバイスの各位置におけるCO濃度を示し、図8の(b)は電気化学デバイスの模式断面を示している。この電気化学デバイス53は、電解質膜1と片面に触媒が塗布された発泡カーボンが触媒塗布面で電解質膜1を挟持するように重ね合わせ、ホットプレスして一体化して電気化学セル10Aを構成し、該電気化学セル10Aの両端に端板12、13を配設して構成されている。そして、電解質膜1としてDu Pont社製のナフィオン112を使用し、触媒を塗布した発泡カーボンがガス流路および電極2、3として機能している。さらに、ガス供給口14および出口15が設けられたマニホールド18を電気化学セル10Aの一侧に配設し、一方の発泡カーボン層を流通してきたガスを折り返して他方の発泡カーボン層に流入させるガス流通手段としてのマニホールド19を電気化学セル10Aの他側に配設している。そこで、ガス流路は、図8の(b)に矢印で示すように、ガスが電極3側の発泡カーボン層を流通した後、電極2側の発泡カーボン層を流通するようにガス流路が構成されている。

【0033】このように構成された電気化学デバイス53の動作について説明する。マニホールド18に設けたガス供給口14からCOを0.1%含むメタノール改質模擬ガス( $\text{CO}_2$ -25%、水素バランス)を供給する

と、ガスは電極3側の発泡カーボン層中を流通した後、マニホールド19で折り返されて、電極2側の発泡カーボン層に流入し、該発泡カーボン層中を流通した後、マニホールド18に設けた出口15から排出される。ここで、約0.05Vの電圧を端子12、13間に印加すると、電極3上で水素ガスの電解反応を起こり、0.5秒間で電極3側の触媒がCOを吸着して被毒される。そこで、電極2に対して正のパルス状電位を電極3に印加すると、電極3側の触媒に吸着されているCOを分解される。そして、直後に極性を逆転させると逆に電極2側の触媒にCOが吸着し、同様に0.5秒後に電極3に対して正のパルス状電位を電極2に印加する。これを周期的に繰り返すと、電気化学デバイス53の位置a～cでのCO濃度は、図8の(a)に示すように、低減された。

【0034】この実施の形態4では、両極に流すガスは電極3側を上流に、電極2側を下流にくるように直列に接続している。そして、B地点のガスのCO濃度は、電極3で除去された分低くなっているため、単位時間当たり電極2側の触媒に吸着するCOは電極3側の触媒に吸着するCOよりも少ない。従って、CO除去に必要なパルス幅の最適範囲は入り口のCO濃度にほぼ比例し、よって、電極2のパルス印加時間を電極3の1/3にしたところ最も効率よくCOを除去することができた。

【0035】なお、上記実施の形態2は、電気化学セル10a、10b、10cがガスの流れ方向に直列に配置されている。そこで、上記実施の形態2においても、電気化学セル10a、10b、10cのそれぞれに印加されるパルス状電位のパルス幅を上流側（電気化学セル10a）から下流側（電気化学セル10c）に順次小さくするようにすれば、この実施の形態4と同様に、効率よくCOを除去することができる。

【0036】実施の形態5. 図9はこの発明の実施の形態5に係るCO除去方法を説明する図であり、図9の(a)は電気化学デバイスの各位置におけるCO濃度を示し、図9の(b)は電気化学デバイスの模式断面を示している。この電気化学デバイス54は、4セル分の電解質膜1と両面に触媒が塗布された発泡カーボンとを交互に重ね合わせ、一度にホットプレスして一体化した後、両端にガス不透過性の端子12、13を配して作製されている。この両面に触媒が塗布された発泡カーボンはガス透過性の電子伝導性のセパレータ11を構成し、電極2、3としても機能し、発泡カーボンにより電解質膜1を挟持して電気化学セル10Aが構成されている。さらに、ガス供給口14が設けられたガス流通手段としてのマニホールド19Aを電気化学セル10Aの積層体の一侧に配設し、出口15が設けられたガス流通手段としてのマニホールド19Bを電気化学セル10Aの積層体の他側に配設している。そこで、ガス流路は、図9の(b)に矢印で示すように、ガスが一侧から他側にセパレータ11、即ち発泡カーボン層を流通した後、マニホ

ールド19Bで折り返されて電解質膜1を挟んで下層に配置されている発泡カーボン層を他側から一侧に流通し、同様に順次下層の発泡カーボン層を流通するように構成されている。ここでは、電解質膜1としてDuPont社製のナフィオン112を使用している。

【0037】このように構成された電気化学デバイス54の動作を説明する。マニホールド19Aに設けたガス供給口14からCOを0.1%含むメタノール改質模擬ガス(CO<sub>2</sub>-25%、水素バランス)を供給すると、ガスは積層方向の最上流の電極3側の発泡カーボン層中を流通した後、マニホールド19Bで折り返されて、電極2側の発泡カーボン層に流入し、該発泡カーボン層中を流通した後、マニホールド19Aで折り返されて、次の発泡カーボン層に流入する。同様に、ガスは発泡カーボン層を順次流通し、最下流の発泡カーボン層を流通した後、出口15から排出される。ここで、約0.2Vの電圧を端子12、13間に印加する。各電気化学セル10Aには約0.05Vの電圧が印加され、電極3上で水素ガスの電解反応を起こり、0.5秒間で電極3側の触媒がCOを吸着して被毒される。そこで、端子13に対して正のパルス状電位を端子12に印加すると、電極3側の触媒に吸着されているCOを分解される。そして、直後に極性を逆転させると逆に電極2側の触媒にCOが吸着し、同様に0.5秒後に端子12に対して正のパルス状電位を端子13に印加する。これを周期的に繰り返すと、電気化学デバイス54の位置a～fでのCO濃度は、図9の(a)に示すように、低減された。

【0038】この実施の形態5によれば、供給されたガスは発泡カーボン層の各層を上層から下層に直列に流通している。そして、ガスは発泡カーボン層の各層を3秒で流通している。そこで、ガスが電気化学デバイス54内に滞留している間に受けたパルスの回数は延べ15回になり、図9の(a)に示すように、電気化学デバイス54を流通したガス中のCO濃度を極端に小さくすることが可能となった。

【0039】実施の形態6. 図10はこの発明の実施の形態6に係るCO除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式図であり、図10の(a)はその横断面図を、図10の(b)はその縦断面図を示している。この実施の形態6による電気化学デバイス55は、電解質膜1が円柱状のガス拡散電極3の外周に配設され、かつ、環状のガス拡散電極2a～2eが電解質膜1の外周に並設されて、電気化学セル10Bがガスの流れ方向に直列に配置されて構成された電気化学セル体を、有底円筒のケーシング8内に収容して構成されている。そして、電極2a～2eはそれぞれ端子12で連結され、端子12とケーシング8の内周壁面との間にはふさがれている。このように構成された電気化学デバイス55では、ガスは、図10の(a)に矢印で示すように、電極3中を流通し、ケーシング8の底で折り返されて、電極2a～2



eを順次流通してケーシング8から排出されるように流路を構成されている。

【0040】このように構成された電気化学デバイス55の動作を説明する。COを0.1%含むメタノール改質模擬ガス(CO<sub>2</sub>-25%、水素バランス)を電極3に供給すると、ガスは電極3中を流通した後、ケーシング8の底で折り返されて、電極2a~2e中を通り、ケーシング8の出口から排出される。ここで、約0.05Vの電圧を電極3と端板12との間に印加すると電極3上で水素ガスの電解反応を起こり、0.5秒間で電極3側の触媒がCOを吸着して被毒される。そこで、板板12に対して正のパルス状電位を電極3に印加すると、電極3側の触媒に吸着されているCOを分解される。そして、直後に極性を逆転させると逆に電極2a~2e側の触媒にCOが吸着し、同様に0.5秒後に電極3に対して正のパルス状電位を端板12に印加する。これを周期的に繰り返すと、CO濃度が低減されたガスがケーシング8の出口から排出される。

【0041】実施の形態7。図11はこの発明の実施の形態7に係る電気化学デバイスを示す断面図である。図11において、電気化学セル10は、一対のガス拡散電極2、3が電解質膜1の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されて構成されている。この電気化学セル10は、ハウジング21内をガス拡散電極3が面する第1の空間22とガス拡散電極2が面する第2の空間23とに区画するように該ハウジング21に収容されている。ハウジング21には、第1の空間22に一酸化炭素を含む水素ガスを供給するガス供給口24と、第2の空間23からガスを排出するガス排出口25とが設けられている。ここで、電解質膜1にはナフィオン115、ガス拡散電極2はカーボンペーパー製、ガス拡散電極3はチタンエクスパンドメタルに白金メッキを行ったものを用いた。また、ハウジング21にはチタン鋼板を用いた。

【0042】このように構成された電気化学デバイス56の動作について説明する。ガス供給口24からCOを200ppm含む燃料電池排ガス模擬ガス(CO<sub>2</sub>-57%、水素バランス)を供給し、電極3に電極2に対して0.3Vの電圧を印加すると第1の空間22中の水素だけがイオン化してプロトンとなり、電解質膜1中を伝導して電極2に導かれ、電極2上で水素に還元され純水素として精製される。この時、パルスを掛けない場合は、電極3側の触媒がCOによる被毒を受け、電流が著しく低下する。そこで、電極2に対して0.6Vのパルス状電位(パルス幅:0.01秒、パルス周期:0.5秒)を電極3に連続的に印加すると、印加電圧0.3Vで600mA/cm<sup>2</sup>の電流密度を維持し、さらにガス排出口25を閉じた場合には、100気圧の純水素を得ることができた。このときのパルス電解に要する消費電力は電解の0.4%にとどまった。

【0043】ここで、この電気化学デバイス56を用

い、純水素を流している状態から燃料電池排ガス模擬ガス(図中CO混入表示)に変えた時の電解電圧の変化を測定し、その結果を図12に示す。図12から、パルスを印加しない場合は、セル電圧は図のように大きく増大した。しかし、電解電圧より0.3V高いパルス電圧(パルス幅:0.01秒、パルス周期:1.0秒)をかけたところ、セル電圧の増大が小さくなった。さらに電解電圧より0.5V高いパルス電圧(パルス幅:0.01秒、パルス周期:1.0秒)をかけたところ、完全にセル電圧の増大を防止できた。

【0044】また、パルス状電位を0.5V、パルス周期を1.0秒とし、パルス幅とセル電圧との経時変化を測定し、その結果を図13に示す。図13から、パルス幅が0.005秒未満では触媒に吸着したCOが残り、セル電圧が時間の経過と共に増大したが、パルス幅を0.01秒以上にするとCOの除去の効果が現れ、さらに0.1秒にするとほぼ完全に除去できて、セル電圧の増大はほとんど無くなった。また、パルス状電位を0.5V、パルス幅を0.1秒とし、パルスの周期を変えたときのセル電圧の変化を測定し、その結果を図14に示す。図14から、周期を10秒以上にすると、セルの電圧の増大と変化が大きくなったが、周期を5秒以下にするとセル電圧の増大はほとんどなくなった。なお、電極3の触媒を白金ブラックにした場合には、パルス電解でCOを除去するのに必要なパルス状電位は0.8Vと高くなった。

【0045】このように、実施の形態7によれば、安全にかつ簡易に一酸化炭素を含む水素ガスから純水素を得ることができる。従って、この電気化学デバイス56を電気化学的水素精製器として適用することができる。この電気化学デバイス25は、図12乃至図14から、パルス状電位が電解電圧に対して0.5V以上で、パルス状電位のパルス幅が0.01~0.5秒、パルス周期が0.5~10秒の条件で運転するのが好ましい。

【0046】実施の形態8。図15はこの発明の実施の形態8に係る燃料電池の運転方法を示す断面図である。図15において、単電池30は、一対のガス拡散電極2、3が電解質膜1の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されて、実施の形態1の電気化学セル10と同様に構成されている。この単電池30とセパレータ板31とを交互に積層し、両端に端板32、33を配設して、単電池30を30セル積層して燃料電池57が構成されている。また、各セパレータ31、端板32、33には、各ガス拡散電極2、3に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するガス流路6、7が形成されている。また、この燃料電池57は、単電池30のガス拡散電極2、3間を短絡させる短絡リング36を備えている。ここで、電解質膜1と触媒層4、5には、ゴアテックス社のPRIMEA5000を用い、ガス拡散電極2、3には、東レカーボンペーパーTGP-H090を用いた。またセパレータ

31には、圧縮性カーボンシートを用いた。製のセパレータで30セルを積層している。36が短絡リングである。

【0047】このように構成された燃料電池57の動作について説明する。ガス供給口34からガス流路7を通して、COを100ppm含むメタノール改質ガス模擬ガス(CO<sub>2</sub>-25%、水素バランス)を各単電池30の電極3(燃料極に相当)に供給し、ガス供給口35からガス流路6を通して電極2(空気極に相当)に空気を供給し、端板32、33間を電子的に導通させると式

(1)、(2)に示される燃料電池反応が生じ、発電できる。しかし、電極3(燃料極)側の触媒層5がCOを吸着して被毒され、過電圧が高くなる。この状態で発電を継続した場合、当初10kWの発電が同じ電流値で5kWしか発電しなくなってしまった。そこで、各単電池30の電極2、3間が0.01秒間短絡するように、短絡リング36を各セパレータ31の外側で転がすと、短絡が生じた単電池30の燃料極の電位が空気極の電位に接近し、燃料極側の触媒層に吸着されたCOが酸化分解して元の特性に回復した。これを、3秒周期で繰り返すことにより、高い特性をずっと維持できるようになった。なお、各単電池30の電極2、3間を短絡する周期は、5秒を越えると、燃料極側の触媒層に吸着されたCOの酸化分解が不十分となり、0.5秒で燃料極側の触媒層に吸着されたCOを十分酸化分解でき、即ち0.5秒より短くしても意味がなく、0.5~5秒とするが好ましい。

【0048】実施の形態9。図16はこの発明の実施の形態9に係る燃料電池の運転方法を示す断面図、図17はその燃料電池の運転方法に用いられる短絡バーを示す平面図である。この実施の形態9による燃料電池58は、短絡用穴38がセパレータ31および端板32、33に積層方向に穿設され、該短絡用穴38に挿入されて単電池30の電極2、3間を短絡させる短絡バー37を備えている。そして、短絡バー37は、棒状の絶縁部37aの長さ方向に導電部37bが所定間隔毎に形成されている。なお、他の構成は、上記実施の形態8と同様に構成されている。

【0049】このように構成された燃料電池57の動作について説明する。ガス供給口34からガス流路7を通して、COを100ppm含むメタノール改質ガス模擬ガス(CO<sub>2</sub>-25%、水素バランス)を各単電池30の電極3(燃料極に相当)に供給し、ガス供給口35からガス流路6を通して電極2(空気極に相当)に空気を供給し、端板32、33間を電子的に導通させると式

(1)、(2)に示される燃料電池反応が生じ、発電できる。しかし、電極3(燃料極)側の触媒層5がCOを吸着して被毒され、過電圧が高くなる。この状態で発電を継続した場合、当初10kWの発電が同じ電流値で5kWしか発電しなくなってしまった。そこで、短絡バー

37を短絡用穴38内に挿入し、導電部37bで各単電池30の電極2、3間を0.01秒間短絡するように短絡バー37を出し入れした。この時、短絡が生じた単電池30の燃料極の電位が空気極の電位に接近し、燃料極側の触媒層に吸着されたCOが酸化分解して元の特性に回復した。これを、1秒周期で繰り返すことにより、高い特性をずっと維持できるようになった。なお、各単電池30の電極2、3間を短絡する周期は、5秒を越えると、燃料極側の触媒層に吸着されたCOの酸化分解が不十分となり、0.5秒で燃料極側の触媒層に吸着されたCOを十分酸化分解でき、即ち0.5秒より短くしても意味がなく、0.5~5秒とするが好ましい。

【0050】

【発明の効果】この発明は、以上のように構成されているので、以下に記載されるような効果を奏する。

【0051】第1の発明によれば、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルの側のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を該側のガス拡散電極に連続的に印加して、該側のガス拡散電極中を流通する水素ガス中に含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するので、一側のガス拡散電極側の触媒層に吸着された一酸化炭素がパルス状電位が印加された時に電気化学的に酸化分解され、水素ガス中の一酸化炭素濃度を安全に低減することができる。

【0052】第2の発明によれば、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルの両ガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、連続的にパルス状電位を該一対のガス拡散電極に交互に印加して、該一対のガス拡散電極中を流通する水素ガス中に含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するので、両極の触媒層に吸着された一酸化炭素がパルス状電位が印加された時に電気化学的に酸化分解され、水素ガス中の一酸化炭素濃度を安全に低減することができる。

【0053】また、第1および第2の発明において、上記連続的に印加するパルス状電位が水素参照極に対して0.5V以上とし、また上記連続的に印加するパルス状電位のパルス幅が0.003~0.2秒の範囲で、パルス周期が0.2~1秒の範囲としたので、水素ガス中の一酸化炭素濃度を効率よく低減することができる。また、上記電気化学セルをガスの流れ方向に直列に複数配置するとともに、下流側の電気化学セルに印加するパルス状電位のパルス幅を上流側の電気化学セルに印加するパルス状電位のパルス幅よりも小さくしたので、水素ガス中の一酸化炭素濃度を効率よく低減することができる。

【0054】第3の発明によれば、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介

して配設されてなる電気化学セルと、一対のガス拡散電極の側のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給する第1のガス供給手段と、一対のガス拡散電極の他側のガス拡散電極に水素ガスを主成分とするガスを供給する第2のガス供給手段と、他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を一側のガス拡散電極に連続的に印加する電圧印加手段とを備えたので、一側のガス拡散電極側の触媒層に吸着された一酸化炭素をパルス状電位が印加された時に電気化学的に酸化分解でき、水素ガス中の一酸化炭素濃度を安全に低減することができる電気化学デバイスが得られる。また、上記電気化学セルがガスの流れに対して直列に複数配列されているので、水素ガス中の一酸化炭素濃度を効率よく低減することができる。

【0055】第4の発明によれば、ガス拡散電極とイオン伝導性の電解質膜とを触媒層を介して交互に積層されてなる電気化学セル積層体と、電気化学セル積層体の両端に配設されて該電気化学セル積層体に電圧を供給する一対の端板と、ガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給するガス供給手段と、連続的にパルス状電位を一対の端板に交互に印加する電圧印加手段とを備えたので、両極の触媒層に吸着された一酸化炭素をパルス状電位が印加された時に電気化学的に酸化分解でき、水素ガス中の一酸化炭素濃度を安全に低減できる電気化学デバイスが得られる。

【0056】第5の発明によれば、ガス拡散電極とイオン伝導性の電解質膜とを触媒層を介して交互に積層されてなる電気化学セル積層体と、電気化学セル積層体の両端に配設されて該電気化学セル積層体に電圧を供給する一対の端板と、一酸化炭素を含む水素ガスを電気化学セル積層体の各ガス拡散電極中を積層方向の一端側から他端側に直列に流通させるガス流通手段と、連続的にパルス状電位を一対の端板に印加する電圧印加手段とを備えたので、両極の触媒層に吸着された一酸化炭素をパルス状電位が印加された時に電気化学的に酸化分解でき、水素ガス中のCO濃度を低減できる電気化学デバイスが得られる。

【0057】第6の発明によれば、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなる電気化学セルを備え、一側のガス拡散電極に一酸化炭素を含む水素ガスを供給し、他側のガス拡散電極に対して正の電解電圧を一側のガス拡散電極に印加して一酸化炭素を含む水素ガスを該一側のガス拡散電極上でイオン化し、イオン化された水素イオンを電解質膜中を伝導させて他側のガス拡散電極上で水素に還元して純水素に精製する電気化学デバイスにおいて、他側のガス拡散電極に対して正のパルス状電位を一側のガス拡散電極に連続的に印加して、供給される水素ガスに含まれる一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するので、僅かな消費電力を負荷するだけで、低い電圧で

水素ガスの精製・圧縮を行うことができる。また、上記連続的にかけるパルス状電位がパルスとパルスとの間の電解電圧よりも0.5V以上とし、また上記パルス状電位のパルス幅が0.01~0.5秒の範囲で、パルス周期が0.5~10秒の範囲としているので、効率よく水素ガスの精製・圧縮を行うことができる。

【0058】第7の発明によれば、ハウジングと、一対のガス拡散電極がイオン伝導性の電解質膜の両面にそれぞれ触媒層を介して配設されてなり、ハウジング内を該一対のガス拡散電極の側のガス拡散電極が面する第1の空間と他側のガス拡散電極が面する第2の空間とに区画するように該ハウジングに収容された電気化学セルと、一側のガス拡散電極に電解電位にパルス状電位を連続的に重畳した電圧波形を印加する電圧印加手段と、第1の空間に一酸化炭素を含む水素ガスを供給するガス供給口と、第2の空間からガスを排出するガス排出口とを備え、一側のガス拡散電極に印加される電解電位により、第1の空間内の水素ガスをイオン化し、イオン化された水素イオンを電解質膜中を伝導させ、他側のガス拡散電極上で水素に還元させて第2の空間内に純水素を生成させるとともに、一側のガス拡散電極に印加されるパルス状電位により第1の空間内の一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去させるので、僅かな消費電力を負荷するだけで、低い電圧で水素ガスの精製・圧縮を行うことができる電気化学デバイスが得られる。

【0059】第8の発明によれば、燃料極と空気極とが電解質膜の両面にそれぞれ配設してなる単電池を備え、燃料極に一酸化炭素を含有する燃料ガスを供給し、空気極に空気を供給して発電を行う燃料電池において、0.5~5秒の周期で燃料極と空気極とを電子的に短絡させて、燃料ガスに含有する一酸化炭素を電気化学的に酸化分解して除去するので、燃料極側の触媒表面をクリーンな状態で燃料電池を運転でき、高特性を安定して維持できる。

【0060】第9の発明によれば、改質器で改質された改質ガスを燃料電池の燃料極に供給し、酸化剤ガスを燃料電池の空気極に供給して発電を行う燃料電池発電システムにおいて、改質器と燃料極との改質ガスの経路中に、上記第3乃至第5の発明のいずれかの発明に記載された電気化学デバイスを配設し、該改質ガス中に含まれる一酸化炭素を除去して該燃料極に供給するようにしたので、燃料ガス中のCO濃度を低減し、燃料極側の触媒のCO被毒を抑え、特性の高い発電を起こすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明の実施の形態1に係るCOの除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式断面図である。

【図2】 この発明の実施の形態1に係るCOの除去方法による電圧印加の変化を示す図である。

【図3】 この発明の実施の形態1に係るCOの除去方法によるパルス印加電圧・時間とCO除去効果の関係を示す図である。

【図4】 この発明の実施の形態1に係るCOの除去方法によるパルス印加周期とCO除去効果の関係を示す図である。

【図5】 この発明の実施の形態2に係るCOの除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式図である。

【図6】 この発明の実施の形態2に係るCO除去方法による電気化学デバイスのガスの流れ方向におけるCO濃度を測定した結果を示す図である。

【図7】 この発明の実施の形態3に係るCOの除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式図である。

【図8】 この発明の実施の形態4に係るCOの除去方法に説明する図である。

【図9】 この発明の実施の形態5に係るCOの除去方法に説明する図である。

【図10】 この発明の実施の形態6に係るCOの除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式図である。

【図11】 この発明の実施の形態7に係るCOの除去方法に適用される電気化学デバイスを示す模式断面図である。

【図12】 この発明の実施の形態7に係るCOの除去方法によるパルス印加電圧とセル電圧増加防止効果の関係を示す図である。

【図13】 この発明の実施の形態7に係るCOの除去方法によるパルス印加時間とセル電圧増加防止効果の関係を示す図である。

【図14】 この発明の実施の形態7に係るCOの除去方法によるパルス印加周期とセル電圧増加防止効果の関係を示す図である。

【図15】 この発明の実施の形態8に係るCOの除去方法に適用される燃料電池を示す模式断面図である。

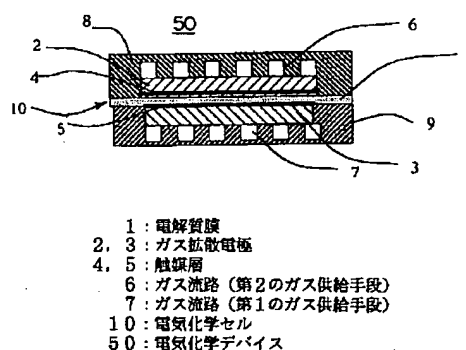
【図16】 この発明の実施の形態9に係るCOの除去方法に適用される燃料電池を示す模式断面図である。

【図17】 この発明の実施の形態9に係るCOの除去方法に適用される燃料電池の短絡バーを示す平面図である。

#### 【符号の説明】

1 電解質膜、2、3 ガス拡散電極、4、5 触媒層、6 ガス流路（第2のガス供給手段）、7 ガス流路（第1のガス供給手段）、10、10a、10b、10c、10A、10B 電気化学セル、12、13 端板、16 マニホールド（ガス供給手段）、19A、19B マニホールド（ガス流通手段）、21 ハウジング、22 第1の空間、23 第2の空間、24 ガス供給口、25 ガス排出口、30 単電池、36 短絡リング、37 短絡バー、50、51、52、53、54、55、56 電気化学デバイス、57、58 燃料電池。

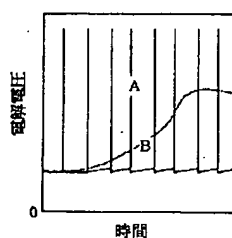
【図1】



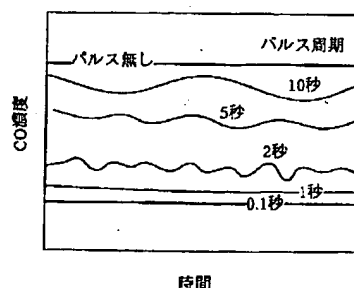
【図17】



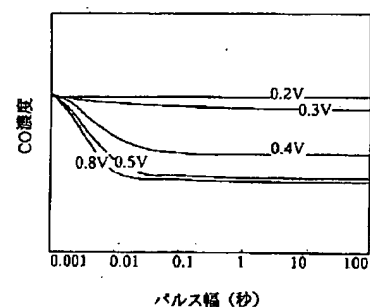
【図2】



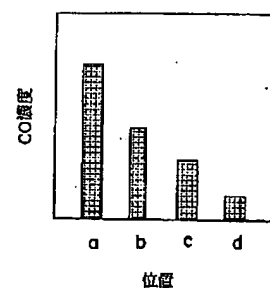
【図4】



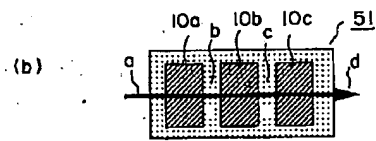
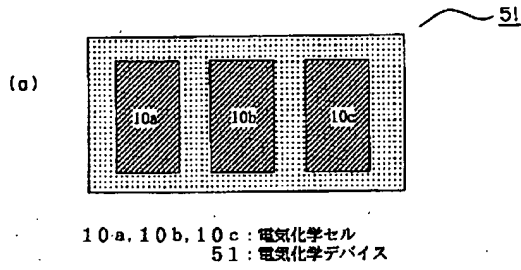
【図3】



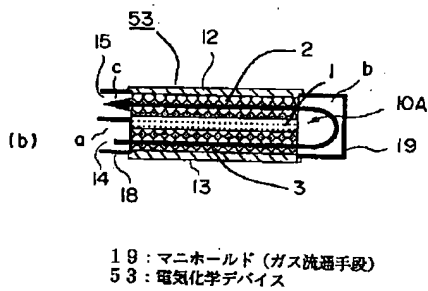
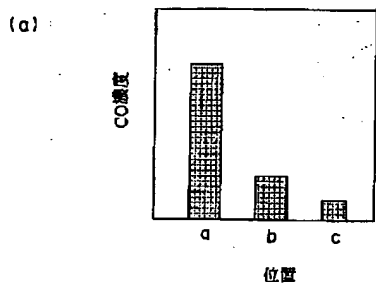
【図6】



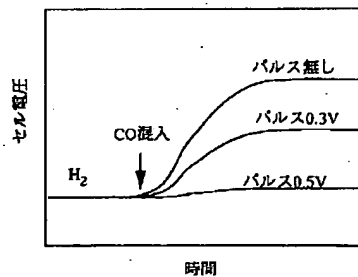
【図5】



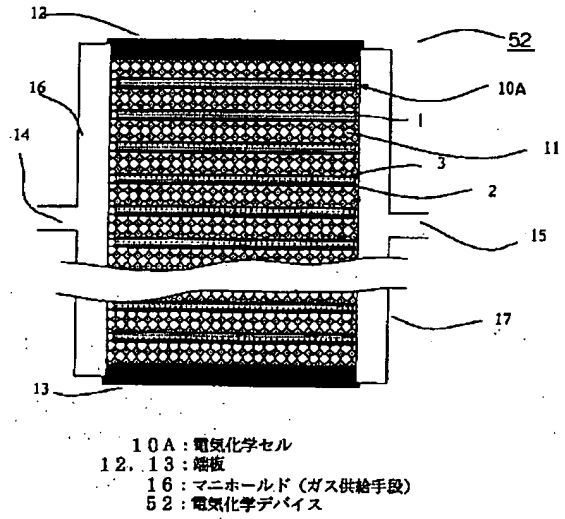
【図8】



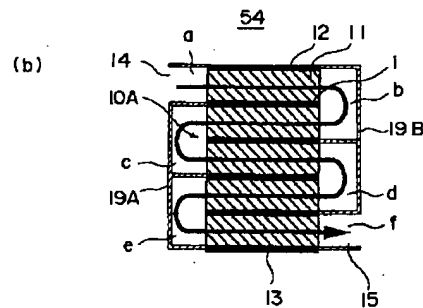
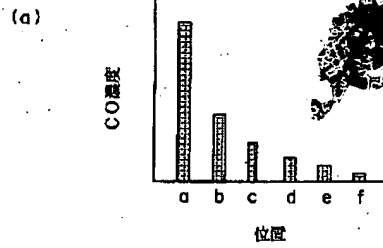
【図12】



【図7】

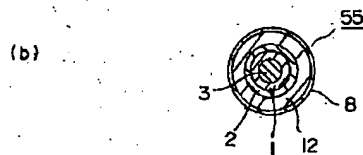
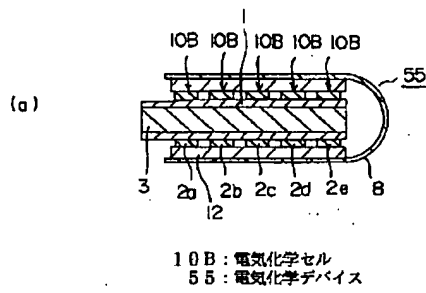


【図9】

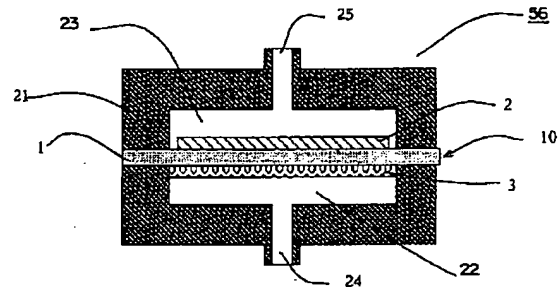


19A, 19B: マニホールド (ガス流通手段)  
54: 電気化学デバイス

【図10】

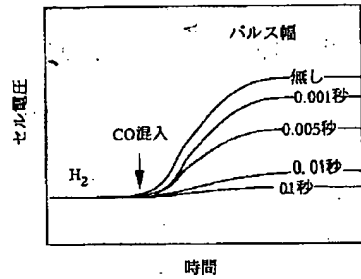


【図11】

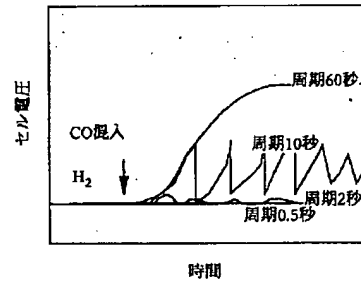


21: ハウジング  
22: 第1の空間  
23: 第2の空間  
24: ガス供給口  
25: ガス排出口  
56: 電気化学デバイス

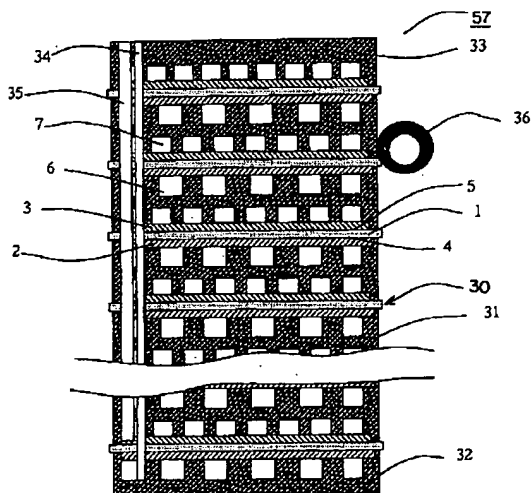
【図13】



【図14】

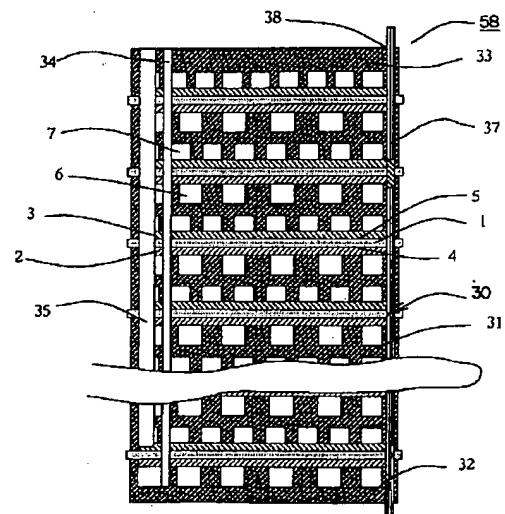


【図15】



30: 単電池  
36: 短絡リング  
57: 燃料電池

【図16】



37: 短絡バー  
58: 燃料電池